

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

13

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000158584 A**

(43) Date of publication of application: **13.06.00**

(51) Int. Cl.

B32B 15/08
B29C 55/12
B32B 27/18
B32B 27/36
C08L 67/02

(21) Application number: **10340362**

(22) Date of filing: **30.11.98**

(71) Applicant: **NKK CORP**

(72) Inventor:
IWASA HIROKI
YAMANAKA YOICHIRO
SUZUKI TAKESHI
SHIGENO MASAHIKO
WATANABE SHINSUKE

(54) MANUFACTURE OF LAMINATED METAL PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a laminated metal plate suitable for a metal can excellent in moldability, impact resistance, taste characteristics and retort whitening resistance.

SOLUTION: When a biaxially stretched polyester film comprising polyester wherein 93 mol% or more of a constitutional unit is an ethylene terephthalate unit and characterized by that a crystal orientation

parameter R obtained by X-ray diffraction measurement is 20 x x102 or more is laminated to at least the single surface of a metal plate, the temp. T0 of the metal plate at the start time of lamination is set to the m.p. Tf of the film or higher and the temp. T1 of the metal plate on the outlet side of a laminating roll nip is set to the m.p. Tf of the film or lower and, further, a laminating index K defined by $K=(T0-Tf) \times t/(T0-T1)$ (wherein t is a nip time) is set to 1-20 msec.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-158584

(P 2 0 0 0 - 1 5 8 5 8 4 A)

(43)公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テロト* (参考)
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	K 4F100
			1 0 4 A 4F210
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4J002
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	Z
27/36		27/36	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-340362	(71)出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22)出願日	平成10年11月30日(1998. 11. 30)	(72)発明者	岩佐 浩樹 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本 鋼管株式会社内
		(72)発明者	山中 洋一郎 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本 鋼管株式会社内
		(74)代理人	100097272 弁理士 高野 茂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ラミネート金属板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトリット白化性に優れた金属缶に好適なラミネート金属板の製造方法を提供する。

【解決手段】 構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルからなり、X線回折測定により得られる結晶配向パラメーターRが 2.0×10^{-2} 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1~20msecの範囲内にしてラミネートする。但し、 $K = (T_0 - T_1) \times t / (T_0 - T_f)$ 、 t :ニップ時間。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成単位が93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルからなり、X線回折測定により得られる結晶配向パラメーターRが 20×10^{-2} 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1~20msecの範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、t:ニップ時間

【請求項2】 ニップ時間tが0.005~0.05secの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項3】 ポリエステルがポリエステル構成成分としてイソフタル酸を含有しないことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項4】 フィルムが酸化防止剤を0.0001~1重量%含有することを特徴とする請求項1~請求項3のいずれかに記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項5】 フィルムの密度が 1.4 g/cm^3 以下であることを特徴とする請求項1~請求項4のいずれかに記載のラミネート金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は容器用フィルムラミネート金属板に関するものである。更に詳しくは成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れる、絞り成形やしごき成形等の成形加工によって製造される金属缶の蓋や胴の素材に好適なラミネート金属板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、金属缶の缶内面及び外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など好ましくない問題がある。

【0003】 これらの問題を解決する方法として、金属缶の材料である鋼板、アルミニウム板等の金属板あるいは該金属板にめっき等各種の表面処理を施した金属板にフィルムをラミネートする方法がある。そして、フィルムのラミネート金属板を絞り成形やしごき成形加工して金属缶を製造する場合、フィルムには次のような特性が要求される。

(1) フィルムと金属板との接着性に優れていること。

(2) 成形性に優れ、成形後にピンホールなどの欠陥を生じないこと。

(3) 金属缶に対する衝撃によって、フィルムが剥離したり、クラック、ピンホールが発生したりしないこと。

(4) 缶の内容物の香り成分がフィルムに吸着したり、フィルムの臭いによって内容物の風味がそこなわれないこと（以下味特性と記載する）。

(5) 絞り成形や蓋成形の後、印刷やシール剤硬化のため、あるいは内容物充填後の蒸気殺菌工程において、加熱を受けた際に、フィルム外観が白く変色しないこと（耐レトルト白化性）。

【0004】 これらの要求を解決するために多くの提案がなされており、例えば特開平2-57339号公報には特定の結晶性を有する金属板ラミネート用共重合ポリエステルフィルム等が開示されている。しかしながら、これらの提案は上述のような多岐にわたる要求特性を総合的に満足できるものではなく、特に優れたラミネート性と優れた味特性が要求される用途では十分に満足できるレベルにあるとは言えなかった。

【0005】 また、特開平10-6395号公報には、特定の構造を有する金属板ラミネート用ポリエステルフィルム等が開示されている。この提案によって多岐にわたる要求特性がある程度解決されるが、缶に成形する際の成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる難点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は上記した従来技術の問題点を解消することであり、成形性、耐熱性、耐衝撃性、味特性に優れるラミネート金属板の製造方法、特に絞り成形やしごき成形等の成形加工によって製造される成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れた金属缶に好適なラミネート金属板の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成する本発明の手段は以下の通りである。

【0008】 (1) 構成単位が93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルからなり、X線回折測定により得られる結晶配向パラメーターRが 20×10^{-2} 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1~20msecの範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t :ニップ時間

【0009】(2)前記(1)において、ニップ時間 t が0.005~0.05secの範囲内であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0010】(3)前記(1)または(2)において、ポリエステルがポリエステル構成成分としてイソフタル酸を含有しないことを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0011】(4)前記(1)~(3)において、フィルムが酸化防止剤を0.0001~1重量%含有することを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0012】(5)前記(1)~(4)において、フィルムの密度が 1.4g/cm^3 以下であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、鋭意検討の結果、エチレンテレフタレートの主成分とするポリエステルを二軸延伸し特定のX線回折測定により得られる結晶配向パラメーター R が 20×10^{-2} 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムを用いて、ラミネートの際の熱履歴を制御することで、製缶工程での加熱履歴を経た後も、成形性、味特性が良好で、特に耐衝撃性と耐白化性に優れるラミネート金属板が得られることを見出したことに基くものである。

【0014】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いるエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルとは、93モル%以上をエチレンテレフタレート単位とするポリエステルである。レトルト処理などの熱処理の後で味特性を良好にする点で、エチレンテレフタレート単位が93モル%以上であることが必要であり、より好ましくは96モル%以上であると金属缶に飲料を長期充填しても味特性が良好であるので望ましい。一方、味特性を損ねない範囲で他のジカルボン酸成分、グリコール成分を共重合してもよく、ジカルボン酸成分としては、例えばイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、 p -オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。

【0015】一方、グリコール成分としては例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール等が挙げられる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2

種以上を併用してもよい。

【0016】また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、共重合ポリエステルにトリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

【0017】本発明で用いるフィルムは、好ましく少量共重合される成分としては、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、セバシン酸、ダイマー酸、イソフタル酸などがあるが、味特性が厳しい用途ではエチレンテレフタレートが96モル%以上、特に好ましくは98モル%以上であることが好ましい。

【0018】本発明では、上記ポリマを2種以上ブレンドして使用してもかまわない。本発明で用いるフィルムは、特性を大きく損ねない範囲でイソフタル酸を共重合しても良いが、経時での耐衝撃性、味特性低下の点から、イソフタル酸を含有しないポリエステルであることが好ましい。

【0019】本発明で用いるフィルムは、耐熱性、味特性の点で、エチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルを二軸延伸化することが必要である。二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれであってもよいが、二軸延伸フィルムはラミネート性の点から、X線回折測定により得られる結晶配向パラメーター R が 20×10^{-2} 以上であることが必要であり、好ましくは 25×10^{-2} 以上、より好ましくは、 30×10^{-2} 以上、特に好ましくは 40×10^{-2} である。結晶配向パラメーター R が 20×10^{-2} 未満の場合、成形性が不充分となる。

【0020】ここで結晶配向パラメーター R は、反射X線回折により得られる(1-10)面と(100)面の強度比により算出される値である。 20×10^{-2} 以上の結晶配向パラメーターはフィルムを構成するポリマーや、添加物、さらに延伸条件、熱処理条件により決定され、これらを任意に設定することにより達成できる。例えば、延伸温度の高温化、低延伸倍率化、さらには熱処理温度の短時間化等により達成できるが、フィルムに要求される特性を満たす範囲でなければならない。ここで熱処理時間は好ましくは6sec以下、更に好ましくは5sec以下である。

【0021】本発明で用いるフィルムは、より耐衝撃性、味特性を向上させる点からポリエステルの固有粘度が0.5以上が好ましく、さらに好ましくは0.6以上、特に好ましくは0.63以上である。固有粘度が0.5未満ではオリゴマの溶出などにより味特性が悪化するため好ましくない。

【0022】さらに本発明で用いるフィルムにおいて、面配向係数が、0.15未満であることが金属板へのラミネート性やその後の成形性、耐衝撃性を良好とする点で好ましいが、特により一層ラミネート性を良好とする

点で、0.14未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.13未満である。面配向係数が高すぎるとラミネート性のみならず成形性をも悪化させる。そのため缶成形後の味特性も低下する。

【0023】本発明で用いるポリエステルは、好ましくはジエチレングリコール成分量が0.01~3.5重量%、さらに好ましくは0.01~2.5重量%、特に好ましくは0.01~2.0重量%であることが製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処理などの多くの熱履歴を受けても優れた味特性を維持する上で望ましい。このことは、200℃以上での耐酸化分解性が向上するものと考えられる。

【0024】さらに本発明で用いるフィルムにおいては、公知の酸化防止剤を0.0001~1重量%添加することが耐衝撃性を向上させる点から好ましく、さらに好ましくは0.001~1重量%である。また、特性を損ねない範囲でジエチレングリコールをポリマ製造時に添加しても良い。

【0025】また、味特性を良好にする上で、フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を好ましくは25ppm以下、さらに好ましくは20ppm以下が望ましい。アセトアルデヒドの含有量が25ppmを越えると味特性に劣る。フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を25ppm以下とする方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエステルを重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において155℃以上、融点以下の温度で固相重合する方法、ベント式押出機を使用して溶融押出する方法、ポリマを溶融押出する際に押出温度を高融点ポリマ側の融点+30℃以内、好ましくは融点+25℃以内で、短時間、好ましくは平均滞留時間1時間以内で押出す方法等を挙げることができる。

【0026】本発明で用いるフィルムにおいては、密度が1.4g/cm³以下であることがより成形性を向上させる点から好ましく、より好ましくは1.399g/cm³以下、更に好ましくは1.398g/cm³以下である。

【0027】本発明で用いるフィルムは単層、積層いずれも使用できる。本発明の二軸延伸フィルムの厚さは、金属にラミネートした後の成形性、金属に対する被覆性、耐衝撃性、味特性の点で、3~50μmであることが好ましく、さらに好ましくは5~35μmであり、特に好ましくは8~30μmである。積層にて使用される場合、熱可塑性ポリマ、熱硬化性ポリマなどのポリマを積層してもよく、ポリエステル、例えば高分子量ポリエチレンテレフタレート、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート、ブタンジオール、イソフタル酸残基

骨格を有する共重合ポリエチレンテレフタレート、さらにジエチレングリコールを添加、共重合したポリエステルなどが好ましく使用される。特に、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを鋼板ラミネート面に積層することが、ラミネート性と味特性を両立させる点から好ましい。

【0028】本発明で用いる二軸延伸フィルムの製造方法としては、特に限定されないが例えば各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加などの方式によりキャストドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。延伸方式としては、同時二軸、逐次二軸延伸いずれでもよいが、該未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸、熱処理し、目的とする面配向度のフィルムを得る。好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

【0029】延伸倍率としてはそれぞれの方向に1.6~4.2倍、好ましくは1.7~4.0倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。また、延伸速度は1000~200000%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移温度以上ガラス転移温度+100℃以下であれば任意の温度とすることができるが、通常は80~170℃が好ましい。更に二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行なうことができる。熱処理温度は120℃以上245℃以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは120~240℃である。また熱処理時間は任意とすることができるが、通常1~60sec間行うのが好ましい。熱処理はフィルムをその長手方向および/または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後熱処理を行っても良い。

【0030】また、本発明で用いるフィルムの取扱性、加工性を向上させるために、平均粒子径0.01~10μmの公知の内部粒子、無機粒子および/または有機粒子などの外部粒子の中から任意に選定される粒子が0.01~50重量%含有されていることが好ましい。特に平均粒子径0.1~5μmの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子が0.01~3重量%含有されていることが缶内面に使用されるフィルムとして好ましい。内部粒子の析出方法としては公知の技術を採用できるが、例えば特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術が挙げられる。さらに特開昭59-204617号公報などの他の粒子との併用も行うことができる。10μmを

越える平均粒子径を有する粒子を使用するとフィルムの欠陥が生じ易くなるので好ましくない。

【0031】無機粒子および/または有機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。これらの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子は二種以上を併用してもよい。

【0032】さらに、缶内面に使用される場合、中心線平均粗さ R_a は好ましくは $0.005 \sim 0.07 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.008 \sim 0.05 \mu m$ である。さらに、最大粗さ R_t との比 R_t/R_a が $4 \sim 50$ 、好ましくは $6 \sim 40$ であると高速製缶性が向上する。また、内容物側面の中心線平均粗さ R_a は好ましくは $0.002 \sim 0.04 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.003 \sim 0.03 \mu m$ であると味特性が向上するので好ましい。

【0033】また本発明で用いるフィルム上には各種コーティングを施しても良く、その塗布化合物、方法、厚みは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に限定されない。

【0034】次に、前記フィルムのラミネート方法について説明する。通常のラミネート金属板の製造を考えると、熱せられた金属板にフィルムを接触させ、ロールで圧着して、金属板界面のフィルム樹脂を熔融させて、金属板に濡れさせることによって、金属板とフィルムの接着を行っている。

【0035】本発明が対象とする二軸延伸ポリエステルフィルムを前記の方法で金属板にラミネートすると、加熱された金属板によって、フィルム-金属板界面でフィルム樹脂が融解する。緩和時間 $T_{1\rho}$ で表現される抑制された分子運動性は、一旦フィルムが熔融してしまうと、この抑制効果が解消されて、加熱によって容易に結晶化を起し、成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、この接着界面に結晶成長し、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる。

【0036】本発明者等による詳細な検討の結果、ラミネートに際して、このフィルムの分子運動性の抑制機能を失わせないためには、高温の金属板に接している時間を厳しく制限、特に、金属板がフィルムの融点以上の温度でフィルムと接している時間を厳密に制約する必要があることが判明した。

【0037】また、ラミネート金属板を容器用途に用いる場合、ラミネート後水冷されるまでのフィルム温度も

成形性や耐衝撃性に大きく影響することも判明した。すなわち、ラミネート後水冷までのフィルム温度は、高いほどラミネート後の成形性能が優れるものの、フィルムが融点を超えると耐衝撃性がなくなり、かつ結晶化抑制効果も失われて、製缶工程中の加熱によって、この加熱工程後、成形性もフィルムの密着性もなくなってしまう。逆にラミネート後水冷までのフィルム温度が低いと、耐衝撃性が優れるものの、ラミネート金属板のフィルム加工性が不十分になり、高度の成形に耐えられない。

【0038】フィルムの温度は、ラミネート時点で、金属板に接する面が最も高い。ラミネート時の金属板の温度とラミネート時間を制限することによって、フィルムの持っている加工性や耐衝撃性、耐レトルト白化性を維持できることが判明した。これは、樹脂の熔融には、温度と時間が必要であるため、極めて短時間の高温状態であれば、融点以上の温度であっても、熔融せず、フィルムの本来持っている物性を実質的に残存させた状態で、金属板と接する側のフィルムの極表面層部が、金属板の表面にそって変形するため、良好な接着が可能となっているものと考えられる。

【0039】従来より行われているラミネート方法では、ラミネートに際して、短時間融着の達成が困難なため、より高速でのラミネートが必要である。

【0040】高度の成形が可能で、且つ製缶工程で加熱後も密着性に優れるようにするには、金属板をフィルム融点より高温にしてラミネートをはじめ、できるだけ短時間でロールによるフィルム圧着を行いフィルム温度をフィルムの融点以下の温度に下げることが不可欠であり、さらにニップをでたラミネートフィルムを、できるだけ短時間でガラス転移点以下の温度まで冷却することも重要であることもわかった。

【0041】このような知見に更に検討を加えた結果、フィルムのラミネート方法としては、以下に記載する方法が好適であることが明らかになった。

【0042】本発明においては、前記の二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f の温度以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートする必要がある。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t : ニップ時間

【0043】ラミネートインデックス K が 1 msec 未満では、フィルムが金属板に接着するのに充分でなく、加工に耐えないで加工中に剥離する。また 20 msec を超えると、金属板との密着面の近傍の分子運動性の抑制効果が失われてしまう。そのままで成形性能は得られるが、成形後フィルムの歪み取りなどの加熱を受ける

と、ラミネート金属板のフィルムと金属板界面近傍に、球晶が成長し、密着性や加熱された後の成形性能、内容物充填後の殺菌工程での白化等が生じてしまう。ラミネートインデックスKのより好ましい範囲は2~15 msec、特に好ましい範囲は5~10 msecである。

【0044】良好な密着性、耐レトルト白化性、加工性を得るために、ラミネート開始時の金属板温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にする。

【0045】ラミネート開始時の金属板温度 T_0 がフィルム融点+40℃を超えるとラミネート界面でフィルムが溶融しやすくなり、またフィルム融点+2℃を下回ると、短時間のラミネートでは、金属板とフィルムを密着させることが不十分となって、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、ラミネート開始時の金属板温度 T_0 は、フィルム融点+2℃~フィルム融点+40℃の範囲であることが好ましく、より好ましい範囲はフィルム融点+10℃~フィルム融点+40℃の範囲、特に好ましい範囲は、フィルム融点+20℃~フィルム融点+30℃の範囲である。

【0046】ニップ時間（ニップ長さ/ラミネート速度）が0.05 secを超えるとラミネート時間が長すぎて、加工性と耐衝撃性のどちらかが特性が低下する。また、0.005 secを下回ると、金属板とフィルムを密着させることが不十分となって、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、好ましいニップ時間は0.005~0.05 secであり、より好ましくは、0.01~0.04 sec、特に好ましくは、0.015~0.03 secである。

【0047】ニップ加圧力とは、ロール加圧力をニップ面積で割ったものであり、ニップ加圧力は1~30 kg/cm²が好ましい。低すぎると、融点以上であっても、時間が短時間であるため、接着時の変形が充分でなく十分な密着性を得にくい。さらに、接着中の冷却効果も十分に得られない。加圧力が大きくても特に品質面の不都合はないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく、設備的な強度が必要となり、設備が大きくなって不経済となる。加圧力のより好ましい範囲は5~20 kg/cm²、特に好ましい範囲は5~15 kg/cm²である。

【0048】また、ラミネートロール直径/ラミネート速度の比率が0.3 secを超えると短時間でラミネートしながら、ラミネートロール入側と出側の板温度を前記所望の範囲にすることが困難になる。従って、ラミネートロール直径/ラミネート速度の比率は0.3 sec以下にするのが好ましく、より好ましくは0.25 sec以下、特に好ましくは0.2 sec以下である。

【0049】ラミネート後水冷まで時間が5 secを超えると結晶化が進行して、加工性、加工後密着性が劣化するので、5 sec未満が好ましい。より好ましくは2

sec未満、特に好ましくは1 sec未満である。なお、ラミネート時間は短くても特に不都合はない。水冷に際しての水温は、特に規定はしないが、フィルムのガラス転移点以下の温度が好ましい。2層以上のフィルムにあつては、ガラス転移点が低い方の温度以下であることが好ましい。

【0050】また、必要によっては、ラミネートした後、表面にパラフィン系等のワックスを塗布して、製缶の加工に際して潤滑性能を付与してもかまわない。

【0051】本発明の金属板とは特に限定されないが、成形性の点で鉄やアルミニウムなどを素材とする金属板が好ましい。さらに、鉄を素材とする金属板の場合、その表面に接着性や耐腐食性を改良する無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸/リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被覆層を設けてもよい。特に金属クロム換算値でクロムとして6.5~150 mg/m²のクロム層と5~30 mg/m²の水和酸化物を金属クロムの上層に有する金属板が好ましく、さらに、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真ちゅうなどを設けてもよい。スズメッキの場合0.5~15 mg/m²、ニッケルまたはアルミニウムの場合1.8~20 g/m²のメッキ量を有するものが好ましい。

【0052】本発明のラミネート金属板は、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶の内面被覆用に好適に使用することができる。また、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性を有するため好ましく使用することができる。

【0053】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。

【0054】金属板として、低炭素A1-キルド鋼の連続鋳造スラブを、熱間圧延、脱スケール、冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した、調質度T4CA、寸法0.196 mm×920 mmの冷延鋼帯を使用して、脱脂、酸洗の後、電解クロメート処理によって、金属クロム130 mg/m²、クロム酸化物15 mg/m²のめっき施したTFSを準備した。

【0055】また、二軸延伸ポリエステルフィルムとして、厚さ20 μm又は25 μmの1層又は2層からなるPETフィルムを準備した。

【0056】準備した金属板に準備した二軸延伸ポリエステルフィルムをラミネートした。ラミネートに際しては、スチールロールによる加熱に続いて、誘導加熱ロールを用いて、ラミネート時のTFSの板温を282℃に加熱し、幅1400 mmのラミネートロールで加圧してフィルムを両面にラミネートした。ラミネート後水温75℃の蒸留水中で冷却した後、両面にロールコーターを

用いてパラフィンワックスを片面あたり50mg/m²塗布し、巻き取り、ラミネート金属板を製造した。2層フィルムの場合は、B層がラミネート面になるようにラミネートした。前記で得たラミネート金属板の性能を調査した。

【0057】準備した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性、ラミネート条件および性能の調査結果を表1に記載した。なお表中の略号は以下の通りである。

PET: ポリエチレンテレフタレート

PET/I: イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート (数字は共重合モル%)

DEG: ジエチレングリコール

【0058】また、フィルムの特性は下記の(1)~(6)、ラミネート金属板の特性は下記の(7)~(9)の方法により測定、評価した。更に、(5)~(9)の評価結果について、総合評価を行い、(5)~(9)の評価が何れも良以上のものを総合評価:○、何れかの評価で可以下の評価があった場合、総合評価:×とした。

【0059】(1) 結晶配向パラメーターR

反射X線回折測定により得られた(1-1)0)面と(100)面の強度を用いて、下記式に従い、結晶配向パラメーターを求めた。ここで、測定X線波長は0.15418nmである。(1-1)1)面の回折はブラッグ角度約11.3°に、また(100)面の回折はブラッグ角度約12.7°に観測された。

$R = H/h + 0.015$

H: (1-1)0)面の回折ピーク強度値、h: (100)面の回折ピーク強度値

【0060】(2) ポリエステルの融点

ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC-2型)により、10℃/minの昇温速度で測定した。

【0061】(3) ポリエステル中のジエチレングリコール成分の含有量

NMR (¹³C-NMRスペクトル) によって測定した。

【0062】(4) ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。

【0063】(5) 面配向係数

ナトリウムD線(波長589nm)を光源として、アッペ屈折計を用いて測定した。長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率(N_x、N_y、N_z)から得られる面配向係数 $f_n = (N_x + N_y) / 2 - N_z$ を計算して求めた。

【0064】(6) フィルムの密度

フィルムの密度は、水-臭化ナトリウム水溶液系で密度勾配法により求めた。

【0065】(7) 成形性

試料を絞り成形機を用いて、順次絞り比(成形前径/成形後径)1.6、2.1および2.8の3段階、80~

100℃において成形可能温度領域で成形した缶を得た。第2段階及び第3段階の成形で得られた缶内に1%の食塩水を入れて、食塩水中の電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優: 0.001mA未満

良: 0.001mA以上0.01mA未満

可: 0.01mA以上0.1mA未満

不可: 0.1mA以上

10 【0066】(8) 耐衝撃性

第3段階の絞り成形加工後、成形性の評価が良以上の缶について、水を満注し、各試験について10個ずつを高さ1.25mから塩ビタイル床面に落とした後、電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優: 0.001mA未満

良: 0.001mA以上0.01mA未満

可: 0.01mA以上0.1mA未満

20 不可: 0.1mA以上

【0067】(9) 耐レトルト白化性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、水を満注したのち蓋を巻き締め、各試験について10個ずつを125℃で30分間の加圧水蒸気中に保持し、底面および胴部分の白化程度を以下の基準で目視判定した。

優: 変化なし。

良: ほとんど変化が認められない。

可: 部分的にわずかに白化が認められる。

不可: 全体に白化が認められる。

30 【0068】(10) 加熱加工後密着性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、200℃で2分間加熱し、ワックス分を除去した後、缶上部をネックイン絞り加工を加え、続いて、蓋巻き締め用にフランジ成形を施した。このフランジ部分内外面のフィルムの密着程度を以下の基準で判定した。

優: 変化なし。

良: ほとんど変化が認められない。

可: 端部にわずかにハガレが認められる。

不可: フランジ全体にハガレが認められる。

40 【0069】(11) 味特性

第3段階の絞り成形加工後の缶に120℃×30分の加圧蒸気処理を行った後、香料水溶液d-リモネン25ppm水溶液を350ml充填し、40℃密封後45日放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

優: 臭気に全く変化が見られない。

良: 臭気にほとんど変化が見られない。

可: 臭気にやや変化が見られる。

不可: 臭気に変化が大きく見られる。

50 【0070】

【表1】

[illegible]

【0071】本発明範囲を満足する発明例1～7は、何れも成形性が良好であり、さらに耐衝撃性～加熱加工後密着性の特性も良好で、総合評価が○である。

【0072】エチレンテレフタレート単位が93モル%を下回る比較例1は成形性が劣り、また味特性、耐レトルト白化性、加熱加工後密着性が劣る。結晶配向パラメータRが 2.0×10^{-2} を下回る比較例2は成形性が劣り、また味特性が劣る。ラミネートインデックスが本発明範囲を外れる比較例3～6は、本発明例に比べて成形

性が劣り、また耐レトルト白化性、加熱加工後密着性が本発明例に比べて明らかに劣る。比較例 1～6 はいずれも総合評価が×である。

【0073】

【発明の効果】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムラミネート金属板は缶などに成形する際の成形性に優れているだけでなく、味特性、耐衝撃性、耐レトルト白化性などに優れた特性を有し、成形加工によって製造される金属缶の蓋や胴等の素材として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

FI

テラート* (参考

)

C O 8 L 67/02

C O 8 L 67/02

(72)発明者 鈴木 威

Fターム(参考)

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 40
本鋼管株式会社内

0 AB01C AB03 AB13 AK41A

(72)発明者 茂野 雅彦

AK41B AK42A AK42B BA02

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

BA03 BA06 BA10A BA10B

(72)発明者 渡辺 真介

CA06A CA06B EH711 EI38A

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

FI38B CB16 CB23 IA13A

IA13B IA20A IA20B IK10

YY00A YY00B

4F210 AA24 AD03 AD05 AD08 AG01

AG03 AH55 QA02 QC06 QC07

QD13 QG01 QG18 QW05

4J002 CF061 FD010 FD076 CF00

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the film lamination metal plate for containers. Furthermore, it is related with the manufacture approach of the suitable lamination metal plate for the lid of a metal can and the material of a drum which are manufactured by fabrication which is excellent in a moldability, shock resistance, a taste property, and retort-proof milkiness nature in detail, such as draw forming and cover-printing shaping.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the can inside and external surface of a metal can applied the thing which made the solvent dissolve or distribute various thermosetting resin, such as an epoxy system and a phenol system, for the purpose of corrosion prevention, and covering a surface of metal has been performed widely. However, desiccation of a coating takes long duration to the covering approach of such thermosetting resin, productivity falls or it has problems which are not desirable, such as environmental pollution by a lot of organic solvents.

[0003] The approach of laminating a film is in the metal plate which performed various kinds of surface treatment, such as plating, to the metal plate or these metal plates which are the ingredients of a metal can, such as a steel plate and an aluminum plate, as an approach of solving these problems. And the lamination metal plate of a film is required of the following properties by the film, when carrying out cover-printing fabrication and manufacturing a metal can, draw forming and.

- (1) Excel in the adhesive property of a film and a metal plate.
- (2) Excel in a moldability and don't produce the defect of a pinhole etc. after shaping.
- (3) By the impact over a metal can, a film should not exfoliate or a crack and a pinhole should not occur.

(4) The scent component of the contents of a can does not stick to a film, or the flavor of contents is not spoiled by the smell of a film (it is indicated as a taste property below).

(5) After draw forming or lid shaping, in the steamy sterilization process after the contents restoration for printing or sealing-compound hardening, when heating is received, a film appearance does not discolor white (retort-proof milkiness nature).

[0004] The copolymerization polyester film for a metal plate lamination which many proposals are made in order to solve these demands, for example, has specific crystallinity in JP,2-57339,A is indicated. However, it was not able to be said that the level cannot satisfy the above various demand characteristics synthetically and it can fully be satisfied with the application as which the especially excellent lamination nature and the outstanding taste property are required of level had these proposals.

[0005] Moreover, the polyester film for a metal plate lamination which has specific structure is indicated by JP,10-6395,A. Although demand characteristics various [with this proposal] were solved to some extent, there was a difficulty which degradation of adhesion, milkiness of a film appearance, degradation of workability, etc. produce at the heating process after the fabrication heat at the time of fabricating with a can, or shaping, and the pasteurization process after restoration of contents.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in the purpose of this invention canceling the trouble of the above-mentioned conventional technique, and is in offering the manufacture approach of the suitable lamination metal plate for the metal can excellent in the moldability manufactured by fabrication, such as the manufacture approach of a lamination metal plate of excelling in a moldability, thermal resistance, shock resistance, and a taste property especially draw forming, and cover-printing shaping, shock resistance, a taste property, and retort-proof milkiness nature.

[0007]

[Means for Solving the Problem] A means of this invention to attain said purpose is as follows.

[0008] (1) It consists of polyester more than whose 93 mol % of a configuration unit is an ethylene terephthalate unit. In case the crystal orientation parameter R obtained by X diffraction measurement laminates the biaxial-stretching polyester film which is 20x10 to two or more at least on one side of a metal plate While making temperature T1 of the metal plate by the side of lamination roll nip appearance below into the melting point Tf of a film more than the melting point Tf of a film, the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation Furthermore, the manufacture approach of the lamination metal plate characterized by ****ing the lamination index K defined by the bottom type within the limits of 1 - 20msec, and laminating it.

$$K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_1)$$

However, t: Nip time amount [0009] (2) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by the nip time amount t being within the limits of 0.005-0.05sec in the above (1).

[0010] (3) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by polyester not containing isophthalic acid as a polyester constituent in the above (1) or (2).

[0011] (4) The above (1) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by a film containing an antioxidant 0.0001 to 1% of the weight in - (3).

[0012] (5) The above (1) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by the consistency of a film being three or less [1.4g //cm] in - (4).

[0013]

[Embodiment of the Invention] The biaxial-stretching polyester film whose crystal orientation parameter R which this invention carries out biaxial stretching of the polyester which uses ethylene terephthalate as a principal component as a result of examination wholeheartedly, and is obtained by specific X diffraction measurement is 20x10 to two or more is used. It is based on having found out that the lamination metal plate which a moldability and a taste property are good and is especially excellent in controlling the heat history in the case of a lamination at shock resistance and milkiness-proof nature even after passing through the heating hysteresis in a canning process was obtained.

[0014] Hereafter, this invention is explained to a detail. The polyester which makes a main constituent the ethylene terephthalate used by this invention is polyester which makes more than 93 mol % an ethylene terephthalate unit. Since the taste property is good even if it fills up a metal can with a drink after heat treatments, such as retorting, over a long period of time as it is required for an ethylene terephthalate unit to be more than 93 mol % at the point which makes a taste property good and it is more than 96 mol % more preferably, it is desirable. On the other hand, other dicarboxylic acid components and a glycol component may be copolymerized in the range which does not spoil a taste property. As a dicarboxylic acid component For example, an ISHIFUTARU acid, naphthalene dicarboxylic acid, diphenyl dicarboxylic acid, Diphenylsulfone dicarboxylic acid, difenoxycarboxylic acid, Aromatic series dicarboxylic acid, such as 5-sodium sulfoisophtharate and a phthalic acid, Hydroxy acid, such as alicycle group dicarboxylic acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as oxalic acid, a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, dimer acid, a maleic acid, and a fumaric acid, and cyclo hexyne dicarboxylic acid, and a p-oxy-benzoic acid, etc. can be mentioned.

[0015] On the other hand, as a glycol component, aromatic series glycols, such as alicycle group glycols, such as aliphatic series glycols, such as a propanediol, butanediol, pentanediol, hexandiol, and neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol, bisphenol A, and Bisphenol S, a diethylene glycol, etc. are mentioned. In addition, these dicarboxylic acid components and a glycol component may use two or

more sorts together.

[0016] Moreover, unless the effectiveness of this invention is checked, multifunctional compounds, such as trimellitic acid, trimesic acid, and trimethylol propane, may be copolymerized in copolymerized polyester.

[0017] Although the film which is in this invention and is used has butanediol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, cyclohexane dimethanol, a sebacic acid, dimer acid, isophthalic acid, etc. as a component by which little copolymerization is carried out preferably, for an application with a severe taste property, more than 96 mol % and that it is more than 98 mol % especially preferably have desirable ethylene terephthalate.

[0018] In this invention, two or more sorts of above-mentioned polymers may be used, blending them. Although the film used by this invention may copolymerize isophthalic acid in the range which does not spoil a property greatly, it is desirable that it is polyester which does not contain isophthalic acid from the shock resistance in the passage of time and the point of a taste property fall.

[0019] The film used by this invention needs to biaxial-stretching-ize the polyester which makes ethylene terephthalate a main constituent in respect of thermal resistance and a taste property. As the approach of biaxial stretching, it is 40×10^{-2} especially preferably 30×10 to two or more more preferably 25×10 to two or more preferably [it is required for the coincidence biaxial-stretching and crystal orientation parameter R from which a biaxially oriented film is obtained from the point of lamination nature by X diffraction measurement although you may be any of biaxial stretching serially to be 20×10 to two or more, and]. A moldability becomes inadequate when the crystal orientation parameter R is 20×10 to less than two.

[0020] The crystal orientation parameter R is a value computed by the intensity ratio of the field acquired by reflected-X-rays diffraction (1(-1) 0) and a field (100) here. It is further determined by extension conditions and heat treatment conditions, and 20×10 to two or more crystal orientation parameters can be attained the polymer which constitutes a film, an additive, and by setting these as arbitration. For example, they must be elevated-temperature-izing of extension temperature, the reduction in draw magnification, and the range that fulfills the property required of a film although short-time-ization of heat treatment temperature etc. can attain further. Six or less secs of heat treatment time amount are 5 or less secs still more preferably preferably here.

[0021] 0.5 or more are [the intrinsic viscosity of the point which raises shock resistance and a taste property more to polyester] desirable still more desirable, and the film used by this invention is 0.63 or more especially preferably 0.6 or more. Since a taste property gets worse by the elution of oligomer etc., intrinsic viscosity is not desirable at less than 0.5.

[0022] In the film furthermore used by this invention, it is less than 0.13 that it is the point which makes lamination nature good especially further in that that a plane orientation multiplier is less than 0.15 makes good the lamination nature to a metal plate, a subsequent moldability, and shock resistance although it is desirable, and is less than 0.14 desirable still more preferably. If a plane orientation multiplier is too high, not only lamination nature but a moldability will be worsened. Therefore, the taste property after can shaping also falls.

[0023] The polyester used by this invention is desirable when maintaining preferably the taste property which was excellent even if that the amount of diethylene-glycol components is 0.01 - 2.0 % of the weight especially preferably 0.01 to 2.5% of the weight still more preferably 0.01 to 3.5% of the weight received many heat histories, such as heat treatment at a canning process, and retorting after canning. It is thought that anti-oxidation resolvability 200 degrees C or more of this improves.

[0024] In the film furthermore used by this invention, it is 0.001 - 1 % of the weight desirable still more preferably from the point that adding a well-known antioxidant 0.0001 to 1% of the weight raises shock resistance. Moreover, a diethylene glycol may be added in the range which does not spoil a property at the time of polymer manufacture.

[0025] Moreover, when making a taste property good, 20 ppm or less are still more preferably desirable in the content of the acetaldehyde in a film 25 ppm or less preferably. When the content of an acetaldehyde exceeds 25 ppm, it is inferior to a taste property. Although especially the approach of

setting the content of the acetaldehyde in a film to 25 ppm or less is not limited, in order to remove the acetaldehyde produced by the pyrolysis at the time of manufacturing polyester at a **** reaction etc., for example, How to heat-treat polyester at the temperature below the melting point of polyester under reduced pressure or an inert gas ambient atmosphere, Polyester is preferably set under reduced pressure or an inert gas ambient atmosphere. 155 degrees C or more, In case melting extrusion of the approach of carrying out solid state polymerization at the temperature below the melting point, the approach of carrying out melting extrusion using a vent type extruder, and the polymer is carried out, it is less than +25 degrees C in melting point preferably about extrusion temperature the melting point of less than +30 degrees C by the side of a high-melting polymer. A short time, the approach of extruding less than [mean-flow-time 1 hour] preferably, etc. can be mentioned.

[0026] In the film used by this invention, from the point which raises a moldability more, it is desirable that a consistency is three or less [1.4g //cm], and it is three or less 1.398 g/cm still more preferably three or less 1.399 g/cm more preferably.

[0027] the film used by this invention -- a monolayer and a laminating -- all can be used. It is 5-35 micrometers that it is the point of the moldability after laminating to a metal, the covering nature to a metal, shock resistance, and a taste property, and is 3-50 micrometers desirable still more preferably, and the thickness of the biaxially oriented film of this invention is 8-30 micrometers especially preferably. When used in a laminating, the laminating of the polymers, such as a thermoplastic polymer and thermosetting polymer, may be carried out, and polyester, for example, the amount polyethylene terephthalate of giant molecules, isophthalic acid copolymerization polyethylene terephthalate, butanediol, the copolymerization polyethylene terephthalate that has an isophthalic acid residue frame, the polyester which added the diethylene glycol and was copolymerized further are used preferably. It is desirable to carry out the laminating of the isophthalic acid copolymerization polyethylene terephthalate to a steel plate lamination side especially from the point of reconciling lamination nature and a taste property.

[0028] After drying each polyester if needed especially as the manufacture approach of the biaxially oriented film used by this invention although not limited for example, supply a well-known melting extruder, extrude in the shape of a sheet from a slit-like die, it is made to stick to a casting drum with methods, such as electrostatic impression, cooling solidification is carried out, and a non-extended sheet is obtained. as an extension method -- coincidence 2 shaft -- serially -- biaxial stretching -- although any are sufficient, this non-extended sheet is extended and heat-treated crosswise [of a film / the longitudinal direction and crosswise], and the film of whenever [plane orientation / which is made into the purpose] is obtained. What is preferably depended on a tenter method in respect of the quality of a film is desirable, and after extending to a longitudinal direction, the coincidence biaxial-stretching method which is extended crosswise and which extends mostly a biaxial-stretching method, a longitudinal direction, and the cross direction to coincidence serially is desirable.

[0029] As draw magnification, they are 1.7 to 4.0 times preferably 1.6 to 4.2 times in each direction. The draw magnification of a longitudinal direction and the cross direction may enlarge whichever, and is good also as the same. Moreover, as for an extension rate, it is desirable that it is [1000 - 200000%] a part for /, and although extension temperature can be made into the temperature of arbitration if it is +100 degrees C or less in glass transition temperature more than the glass transition temperature of polyester, 80-170 degrees C is usually desirable. Furthermore, although a film is heat-treated after biaxial stretching, this heat treatment can be performed by the heated roll superiors and the approach of conventionally well-known arbitration among oven. Although heat treatment temperature can be made into the temperature of 120-degree-C or more arbitration 245 degrees C or less, it is 120-240 degrees C preferably. Moreover, although heat treatment time amount is arbitrary, it is desirable to usually carry out between 1 - 60sec(s). Heat treatment may be performed loosening a film crosswise [the / longitudinal direction and/or crosswise]. Furthermore, it is [extension / re-] good in a 1-time or more line to each direction, and the postheat treatment may be performed.

[0030] Moreover, in order to raise the handling nature of the film used by this invention, and workability, it is desirable that the particle selected by arbitration from external particles, such as a well-

known internal particle with a mean particle diameter of 0.01-10 micrometers, an inorganic particle, and/or an organic particle, contains 0.01 to 50% of the weight. It is desirable that the internal particle with a mean particle diameter of 0.1-5 micrometers, the inorganic particle, and/or the organic particle contain 0.01 to 3% of the weight especially as a film used for a can inside. Although a technique well-known as the deposit approach of an internal particle is employable, the technique of a publication is mentioned, for example to JP,48-61556,A, JP,51-12860,A, JP,53-41355,A, JP,54-90397,A, etc. Furthermore, concomitant use with other particles, such as JP,59-204617,A, can also be performed. Since it will become easy to produce the defect of a film if the particle which has the mean particle diameter exceeding 10 micrometers is used, it is not desirable.

[0031] As an inorganic particle and/or an organic particle, the organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as wet and a dry type silica, colloidal silica, silicic acid aluminum, titanium oxide, a calcium carbonate, calcium phosphate, a barium sulfate, an alumina, a mica, a kaolin, and clay, and styrene, silicone, and acrylic acids, for example can be mentioned. The organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as wet and a dry type colloid silica, and an alumina, and styrene, silicone, an acrylic acid, a methacrylic acid, polyester, a divinylbenzene, etc. especially can be mentioned. A section particle, an inorganic particle, and/or an organic particle may use two or more sorts together among these.

[0032] Furthermore, when used for a can inside, 0.005-0.07 micrometers of center line average-of-roughness-height R_a are 0.008-0.05 micrometers still more preferably. Furthermore, a ratio with the maximum granularity R_t -- R_t/R_a -- 4-50 -- high-speed canning nature improves that it is 6-40 preferably. Moreover, since the taste property of center line average-of-roughness-height R_a of a contents side face improves preferably that it is 0.003-0.03 micrometers still more preferably by 0.002-0.04 micrometers, it is desirable.

[0033] Moreover, various coatings may be performed on the film used by this invention, and the spreading compound, an approach, and thickness will not be especially limited, if it is the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0034] Next, the lamination approach of said film is explained. Considering manufacture of the usual lamination metal plate, adhesion of a metal plate and a film is performed by contacting a film to the heated metal plate, being stuck by pressure with a roll, carrying out melting of the film resin of a metal plate interface, and wetting a metal plate.

[0035] If this invention laminates target biaxial-stretching polyester film in a metal plate by the aforementioned approach, film resin will dissolve by the film-metal plate interface with the heated metal plate. Once a film fuses the controlled molecular motion nature which is expressed by relaxation-time $T_1\rho$, this depressor effect is canceled, with heating, easily, it will be a lifting, a heating process after fabrication heat or shaping, and a pasteurization process after restoration of contents, and will carry out crystal growth of the crystallization to this adhesion interface, and degradation of adhesion, milkiness of a film appearance, degradation of workability, etc. will produce it.

[0036] In order not to make the control function of the molecular motion nature of this film lose on the occasion of a lamination as a result of the detailed examination by this invention person etc., it became clear that it was necessary to restrain strictly severely a limit and the time amount to which the metal plate is in contact with the film at the temperature more than the melting point of a film especially for the time amount which is in contact with the hot metal plate.

[0037] Moreover, when a lamination metal plate was used for a container application, it also became clear film temperature until after [a lamination] water cooling is carried out, and that a moldability and shock resistance were influenced greatly. That is, although the moldability ability after a lamination is excellent so that it is high, if a film exceeds the melting point, the shock resistance of the film temperature to after [a lamination] water cooling will be lost, and crystallization depressor effect will also be lost and the adhesion of a film of it will also be lost by the moldability after this heating process with heating in a canning process. Conversely, although shock resistance is excellent when the film temperature to after [a lamination] water cooling is low, the film workability of a lamination metal plate becomes inadequate, and advanced shaping cannot be borne.

[0038] It is the temperature of a film at the lamination time, and it is the highest. [of the field which touches a metal plate] By restricting the temperature and lamination time amount of a metal plate at the time of a lamination, it became clear that the workability which the film has, shock resistance, and retort-proof milkiness nature were maintainable. Since temperature and time amount are required for melting of resin, if this is in a short-time elevated-temperature condition very much, even if it is the temperature more than the melting point, it is not fused, but it is in the condition of having made the physical properties which the film originally has remaining substantially, and since the pole surface section of the film of the side which touches a metal plate meets on the surface of a metal plate and deforms, it is thought that good adhesion is possible.

[0039] On the occasion of a lamination, since achievement of short-time welding is difficult, a lamination at a high speed is more required of the lamination approach currently performed conventionally.

[0040] Advanced shaping is possible, and it is indispensable to make a metal plate into an elevated temperature from the film melting point, to begin a lamination, to perform film sticking by pressure with a roll as much as possible for a short time, and to lower film temperature to the temperature below the melting point of a film, in order to make it excellent [after heating] in adhesion at a canning process, and the laminate film which came out of nip further was understood [also cooling to the temperature below a glass transition point as much as possible for a short time, or] are also important.

[0041] As a result of adding examination to such knowledge further, it became clear that the approach of indicating below is suitable as the lamination approach of a film.

[0042] In case the aforementioned biaxial-stretching polyester film is laminated in a metal plate, in this invention, it is necessary to carry out the lamination index K further defined by the bottom type in the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation while making temperature T1 of the metal plate by the side of the nip appearance of a lamination roll below into the melting point Tf of a film beyond the temperature of the melting point Tf of a film within the limits of 1 - 20msec, and to laminate it.

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

However, t : Nip time amount [0043] In less than 1 msec, it is not enough for a film to paste a metal plate, and the lamination index K exfoliates during processing without being equal to processing. Moreover, if 20msec(s) are exceeded, the depressor effect of the molecular motion nature near the faying surface with a metal plate will be lost. Although the moldability ability which comes out then is obtained, if heating of distortion picking of the film after shaping etc. is received, near the film of a lamination metal plate, and the metal plate interface, a spherulite will grow and milkiness at adhesion, the moldability ability after being heated, and the sterilization process after contents restoration etc. will arise. The more desirable range of the lamination index K is 2 - 15msec, and especially the desirable range is 5 - 10msec.

[0044] In order to acquire good adhesion, retort-proof milkiness nature, and workability, temperature T1 of the metal plate by the side of the nip appearance of a lamination roll is made below into the melting point Tf of a film for T0 more than the melting point Tf of a film whenever [metal board temperature / at the time of lamination initiation].

[0045] If less [if T0 exceeds the film melting point of +40 degrees C whenever / metal board temperature / at the time of lamination initiation /, it will become easy to fuse a film by the lamination interface, and] than the film melting point of +2 degrees C, it may become inadequate in a short-time lamination to stick a metal plate and a film, and the adhesion reservation after processing may become difficult. Therefore, as for T0, it is [whenever / metal board temperature / at the time of lamination initiation] desirable that it is the range of the film melting point of +2 degrees C - +40-degree C film melting point, the more desirable range is the range of the film melting point of +10 degrees C - +40-degree C film melting point, and especially the desirable range is the range of the film melting point of +20 degrees C - +30-degree C film melting point.

[0046] If nip time amount (nip die length / lamination rate) exceeds 0.05sec(s), lamination time amount will be too long and which of workability and shock resistance or the property of ** will fall. Moreover,

if less than 0.005sec, it may become inadequate to stick a metal plate and a film and the adhesion reservation after processing may become difficult. Therefore, desirable nip time amount is 0.005-0.05sec, and is 0.015-0.03sec especially preferably 0.01 to 0.04 sec more preferably.
 [0047] Roll welding pressure is broken by nip area, and nip welding pressure has [nip welding pressure] desirable 1-30kg/cm². Since time amount is a short time even if it is more than the melting point when too low, it is hard to acquire adhesion that the deformation at the time of adhesion is not enough, and sufficient. Furthermore, the cooling effect under adhesion is not fully acquired, either. Although there is no especially un-arranging [of a quality side] even if welding pressure is large, the force concerning a lamination roll is large, the reinforcement like a facility is needed, and a facility becomes large and becomes uneconomical. The more desirable range of welding pressure is 5-20kg/cm², and especially the desirable range is 5-15kg/cm².

[0048] Moreover, it becomes difficult to make whenever [by the side of lamination roll close and appearance / board temperature] into the range of said request, laminating for a short time, if the ratio of a lamination roll diameter / lamination rate exceeds 0.3sec(s). Therefore, 0.25 or less secs of ratios of a lamination roll diameter / lamination rate are 0.2 or less secs especially preferably [making it 0.3 or less secs] and more preferably.

[0049] Since crystallization will advance and workability and the adhesion after processing will deteriorate if time amount exceeds 5sec(s) to after [a lamination] water cooling, less than 5 secs are desirable. Less than 2 secs are less than 1 sec especially preferably more preferably. In addition, even if lamination time amount is short, there is no especially un-arranging. Although the water temperature for water cooling does not carry out especially a convention, its temperature below the glass transition point of a film is desirable. If it is in the film more than two-layer, it is desirable that a glass transition point is below the temperature of the lower one.

[0050] Moreover, after laminating depending on the need, waxes, such as paraffin series, may be applied to a front face, and the lubrication engine performance may be given on the occasion of processing of canning.

[0051] Especially the metal plate of this invention of a metal plate made from iron, aluminum, etc. in respect of a moldability is desirable although not limited. Furthermore, in the case of a metal plate made from iron, the chemical conversion enveloping layer represented with the inorganic oxide coat layer which improves an adhesive property and corrosion resistance, for example, chromate treatment, phosphating, a chromic acid/phosphating, electrolysis chromate treatment, chromate treatment, chromium chromate treatment, etc. may be prepared in the front face. The metal plate which has the hydration oxide of the chromium layer of 6.5 - 150 mg/m² and 5 - 30 mg/m² in the upper layer of a chromium metal as chromium especially with a chromium metal reduced property is desirable, and a plasticity metal deposit, for example, nickel, tin, zinc, aluminum, gun metal, brass, etc. may be prepared further. What has [in the case of tinning] the amount of plating of 1.8 - 20 g/m² in the case of 0.5 - 15 mg/m², nickel, or aluminum is desirable.

[0052] The lamination metal plate of this invention can be used suitable for inside covering of the two-piece metal can manufactured by draw forming or cover-printing shaping. Moreover, since it has a metal adhesive property good also as a part for the covering device of a two piece can, the drum of a three-piece can, a lid, and an object for covering of a bottom, and a moldability, it can be used preferably.

[0053]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail.

[0054] As a metal plate, T-fourCA and the dimension 0.196mmx920mm cold-rolled steel strip were used whenever [temper / which performed hot rolling, descaling, cold rolling, annealing, and temper rolling for the continuous casting slab of low carbon aluminum-killed steel], and chromium metal 130 mg/m², and 15mg of chromic-acid ghosts/and plating ***** TFS of m2 were prepared by the electrolytic chromate treatment after cleaning and acid washing.

[0055] Moreover, the PET film which consists of two-layer [20 micrometers in thickness and 25 micrometers / one layer or two-layer] was prepared as biaxial-stretching polyester film.

[0056] The biaxial-stretching polyester film prepared for the prepared metal plate was laminated. On the

occasion of the lamination, the board temperature of TFS at the time of a lamination was heated at 282 degrees C, it pressurized with a lamination roll with a width of face of 1400mm using the induction-heating roll following heating with a steel roll, and the film was laminated to both sides. After cooling in distilled water with a water temperature [after a lamination] of 75 degrees C, the roll coater was used for both sides, paraffin wax was applied 50 mg/m² per one side, and was rolled round, and the lamination metal plate was manufactured. In the case of the two-layer film, it laminated so that a B horizon might become a lamination side. The engine performance of the lamination metal plate obtained above was investigated.

[0057] The results of an investigation of the property of the prepared biaxial-stretching polyester film, lamination conditions, and the engine performance were indicated to Table 1. In addition, the cable address of front Naka is as follows.

PET: Polyethylene terephthalate PET / I:isophthalic acid copolymerization polyethylene terephthalate (a figure is copolymerization mol%)

DEG: Diethylene glycol [0058] Moreover, the property of a film was measured and evaluated by the approach of following (1)(7) of the following [property / of - (6) and a lamination metal plate] - (9). Furthermore, when comprehensive evaluation was performed and the evaluation below good had each evaluation of (5) - (9) by comprehensive evaluation: O and evaluation [which] in the thing more than good about the evaluation result of (5) - (9), it considered as comprehensive evaluation: x.

[0059] (1) According to the following type, it asked for the crystal orientation parameter using the reinforcement of the field (1(-1) 0) acquired by the crystal orientation parameter R reflected-X-rays diffractometry and a field (100). Here, measurement X-ray wavelength is 0.15418nm. (1(-1) 1) The diffraction of a field was observed by the degree of Bragg angle of about 11.3 degrees, and (100) the diffraction of a field was observed by the degree of Bragg angle of about 12.7 degrees.

$R = H/h + 0.015H$: (1 (-1) 0) The diffraction peak intensity value of a field, the diffraction peak intensity value of h: (100) side [0060] (2) The melting point polyester of polyester was crystallized and it measured with the programming rate of 10 degrees C / min with the differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer DSC-2 mold).

[0061] (3) It measured with the content NMR of the diethylene-glycol component in polyester (13C-NMR spectrum).

[0062] (4) The intrinsic-viscosity polyester of polyester was dissolved in orthochromatic chlorophenol, and it measured in 25 degrees C.

[0063] (5) It measured using the Abbe refractometer by making a plane orientation multiplier sodium D line (wavelength of 589nm) into the light source. Plane orientation multiplier $fn = (N_x + N_y) / 2 - N_z$ obtained from the refractive index (N_x , N_y , N_z) of a longitudinal direction, the cross direction, and the thickness direction was calculated and calculated.

[0064] (6) It asked for the consistency of the consistency film of a film with the density gradient method by the water-sodium-bromide water-solution system.

[0065] (7) The can which fabricated the moldability sample in the temperature field which can be fabricated in the three-stage of contraction ratios (the diameter of before shaping / diameter of after shaping) 1.6, 2.1, and 2.8 and 80-100 degrees C using the draw-forming machine one by one was obtained. 1% of brine was put in in the can obtained with the 2nd step and 3rd-step shaping, the current value after 3sec(s) was read, having applied the electrical potential difference of 6v to the electrode and metal can in brine, the average after 10-tin measurement was calculated, and the following evaluations were carried out.

A : less than 0.001mA good : 0.001mA or more less than 0.01mA is good. : 0.01mA [or more] less than 0.1mA failure: 0.1mA or more [0066] (8) After draw-forming processing of the 3rd step of shock resistance, after evaluation of a moldability ****(ed) water about the can more than good and dropped ten pieces at a time on the vinyl chloride tile floor side from height of 1.25m about each trial, it read the current value after 3sec(s), having applied the electrical potential difference of 6v to the electrode and the metal can, calculated the average after 10-tin measurement, and carried out the following evaluations.

A : less than 0.001mA good : 0.001mA or more less than 0.01mA is good. : 0.01mA [or more] less than 0.1mA failure: 0.1mA or more [0067] (9) retort-proof white -- about the can after draw-forming processing of the 3rd step of voltinism, after ****(ing) water, the lid was rolled and fastened, and it held ten pieces at a time in the steam under pressure for 30 minutes at 125 degrees C about each trial, and the visual judgment of a base and milkiness extent for a drum section was carried out on the following criteria.

A : with no change.

Good : change is hardly accepted.

Good : milkiness is accepted slightly partially.

Failure: Milkiness is accepted in the whole.

[0068] (10) After heating for 2 minutes at 200 degrees C and removing a part for a wax about the can after draw-forming processing of the 3rd step of the adhesion after heating processing, neck-in spinning was added for the can upper part, then flange forming was performed to lid volume bundles. Adhesion extent of the film of this flange part inside-and-outside side was judged on the following criteria.

A : with no change.

Good : change is hardly accepted.

Good : separation is slightly accepted in an edge.

Failure: Separation is accepted in the whole flange.

[0069] (11) After performing pressurization steam treatment for 120 degree-Cx 30 minutes with the can after draw-forming processing of the 3rd step of a taste property, it was filled up with 350ml of perfume water-solution d-limonene 25ppm water solutions, and was left after 40-degree-C seal on the 45th, and it opened after that, and the organoleptic test estimated change of an odor on the following criteria.

A: Change is not looked at at all by the odor.

Good: Change is hardly looked at by the odor.

C: Change is looked at a little by the odor.

Failure: Change is greatly looked at by the odor.

[0070]

[Table 1]

		発明例 1	発明例 2	発明例 3	発明例 4	発明例 5	発明例 6	発明例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
		PBT	PET	PBT	PBT	PET/1(6)	PET/1(3)	PET	PET/1(10)	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
A層	融点(℃)	254	256	251	256	242	248	256	235	255	257	257	257	257
	DEG(wt%)	2.8	1.8	0.58	1.8	1.1	0.9	1.3	1.2	1.0	2.8	2.8	2.8	2.8
	酸化防止剤(wt%)	0	0	0	0.008	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	固有粘度	0.69	0.70	0.72	0.68	0.69	0.67	0.72	0.67	0.81	0.69	0.89	0.69	0.69
	エチレン/テトラ単位比率	97	98	99	98	95	96	99	89	99	97	97	97	97
B層	融点(℃)	—	—	—	—	—	—	PBT	—	—	—	—	—	—
	DEG(wt%)	—	—	—	—	—	—	1.1	—	—	—	—	—	—
	酸化防止剤(wt%)	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
	固有粘度	—	—	—	—	—	—	0.83	—	—	—	—	—	—
	エチレン/テトラ単位比率	—	—	—	—	—	—	99	—	—	—	—	—	—
フィルム厚さ(μm)	25	25	25	25	25	20	25(注1)	25	25	20	20	20	20	20
	結晶配向度(%)	24.9	32.8	21.0	31.2	46.0	42.1	26.4	49.1	17.2	24.9	24.9	24.9	24.9
	面配向係数	0.132	0.126	0.141	0.127	0.124	0.116	0.129	0.116	0.151	0.132	0.132	0.132	0.132
	密度(g/cm ³)	1.394	1.391	1.405	1.392	1.39	1.387	1.398	1.385	1.410	1.394	1.394	1.394	1.394
	成形性(2段階/3段階)	優/優	良/良	優/優	優/優	優/優	優/優	優/良	可/不可	良/可	可/不可	可/不可	優/可	優/良
条件	加熱開始温度(℃)	282	282	276	290	266	276	272	256	282	248	258	230	282
	出側板温度	204	204	202	204	188	198	201	182	204	204	204	204	204
	加熱時間(sec)	6.4	5.9	4.6	7.2	5.5	6.4	2.7	5.0	5.9	3.6	0.3	21.5	20.8
	加熱速度(mpm)	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	150	60
	加熱径(mm)	460	460	460	460	460	460	460	460	460	460	460	800	460
	加熱径/速度(sec)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.32	0.46
	圧力(kg)	10000	10000	8000	10000	10000	10000	7000	10000	10000	10000	10000	18000	10000
	圧力長(mm)	65	65	50	65	65	65	44	65	65	65	65	140	65
	圧力面圧(kg/cm ²)	11.0	11.0	11.4	11.0	11.0	11.0	11.4	11.0	11.0	11.0	11.0	8.2	11.0
	圧力時間(msec)	18	18	14	18	18	18	12	18	18	18	18	56	65
	水冷まで距離(mm)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	3000	2000	2000	2000	15000	2000	2000
	水冷まで時間(sec)	0.55	0.55	0.55	0.82	0.55	0.55	0.82	0.55	0.55	0.55	4.09	0.80	2.00
	成形性(2段階/3段階)	優/優	良/良	優/優	優/優	優/優	優/優	優/良	可/不可	良/可	可/不可	可/不可	優/可	優/良
	耐衝撃性	優	優	優	優	優	優	優	—	—	—	—	—	可
	味特性	優	優	優	優	優	優	優	不可	可	優	優	優	優
	耐熱トレット白化性	良	良	良	優	良	良	良	不可	良	不可	不可	不可	不可
	果加熱加工後密着性	良	良	良	優	良	良	良	不可	良	不可	不可	不可	不可
	総合評価	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

(注1)A層の厚さ:3μm、B層の厚さ:23μm、(注2)2層フィルムの加熱開始温度はB層の融点に基く値

[0071] The examples 1-7 of invention with which are satisfied of this invention range have an all good moldability, the property of the adhesion after shock resistance - heating processing is also still better, and comprehensive evaluation is O.

[0072] A moldability is inferior in the example 1 of a comparison for which an ethylene terephthalate unit is less than 93-mol %, and it is inferior in a taste property, retort-proof milkiness nature, and the adhesion after heating processing. A moldability is inferior in the example 2 of a comparison for which the crystal orientation parameter R is less than 20×10^{-2} , and it is inferior in a taste property. Compared with the example of this invention, a moldability is inferior in the examples 3-6 of a comparison for which a lamination index separates from this invention range, and they are clearly inferior in retort-proof milkiness nature and the adhesion after heating processing compared with the example of this invention. The comprehensive evaluation of the examples 1-6 of a comparison is all x.

[0073]

[Effect of the Invention] The biaxial-stretching polyester film lamination metal plate of this invention is suitable as materials, such as a lid of the metal can which has the property excellent in a taste property, shock resistance, retort-proof milkiness nature, etc., and it not only excels in the moldability at the time of fabricating with a can etc., but is manufactured by fabrication, and a drum.

[Translation done.]